

Happoaktivoitujen alumiinisilikaattimateriaalien valmistaminen ja karakterisointi

Miska Veijola

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2020

Sisällysluettelo

1.	JOHDANTO	3
2.	HAPPOAKTIVOIDUT GEOPOLYMEERIT	4
2.1	Raaka-aineet	7
2.1.1	Kaoliini	7
2.1.2	Tunisian luonnon savi	8
2.1.3	Synteettinen kaoliniitti	9
2.2	Valmistusmenetelmät	10
3.	KARAKTERISOINTI JA ANALYSOINTI	12
3.1	Analysointimenetelmät	12
3.1.1	Röntgendiffraktio	12
3.1.2	Pyyhkäisyelektronimikroskopia	13
3.1.3	Dielektriset ja termiset ominaisuudet	13
3.1.4	Vedenkestävyys	13
3.1.5	Korkeiden lämpötilojen kestävyys	14
3.2	Karakterisointi	14
3.2.1	Puristuslujuus	14
3.2.2	Veden- ja korkeiden lämpötilojen kestävyys	15
3.2.3	Dielektriset ja termiset ominaisuudet	16
4.	KÄYTTÖKOHTEET	18
5.	YHTEENVETO	20
6.	KIRJALLISUUSVIITTEET	21

1. JOHDANTO

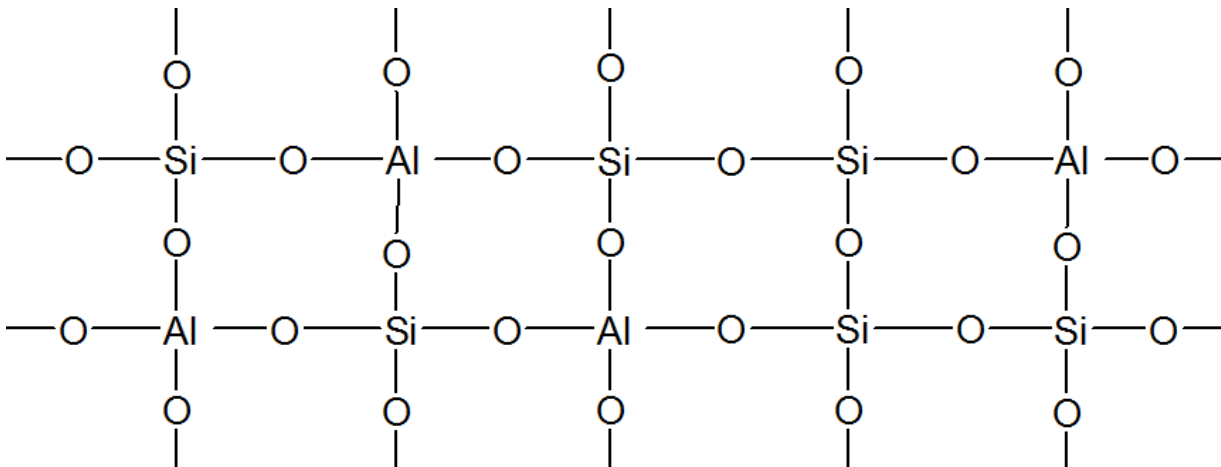
Geopolymeerit ovat alumiinisilikaattimateriaaleista koostuvia epäorgaanisia amorfisia aineita. Lähtöaineina geopolymeereissä on jokin alumiinisilikaattilähde, kuten metakaoliini tai teollisuuden sivuvirroista saatavat tuotteet, kuten masuunikuona tai lentotuhka. Teollisuuden sivuvirtojen hyödyntäminen on erinomainen tapa edistää kiertotaloutta ja vähentää teollisuudessa muodostuvaa jätettä.

Geopolymeerien valmistuksessa käytetään happo- tai emäsaktivaattoria. Happoaktivoiduissa geopolymeereissä aktivaattorina on yleensä fosforihappo ja emäsaktivoiduissa natrium- tai kaliumhydroksidi. Geopolymeerien valmistaminen on yksinkertaista eikä vaadi korkeita lämpötiloja. Emäsaktivoitujen geopolymeerien tutkittuihin käyttökohteisiin kuuluvat mm. vedenpuhdistus ja eristemateriaalit. Niiden tutkimus on alkanut 1970-luvulla, minkä johdosta emäsaktivoitujen geopolymeerien ominaisuuksista ja käyttökohteista on jo paljon tutkimustietoa. Happoaktivoitujen geopolymeerien tutkimus on vasta aluillaan, mutta happo- ja emäsaktivoitujen geopolymeerien samankaltaisen rakenteen ja samankaltaisten ominaisuuksien perusteella niillä on luultavasti samoja käyttökohteita.

Tässä työssä keskitytään happoaktivoitujen geopolymeerien valmistamiseen ja niiden ominaisuuksien tutkimiseen. Lisäksi tutkielman lopussa tarkastellaan niiden mahdollisia käyttökohteita. Happoaktivoitujen geopolymeerien fysikaalisten ominaisuuksien, matalien valmistuskustannuksien ja monikäyttöisyyden ansioista voidaan uskoa, että niitä tullaan tulevaisuudessa tutkimaan ja hyödyntämään entistä enemmän. Teollisuuden sivuvirtojen kierrättäminen uudeksi materiaaliksi on ekologista ja ympäristöystävällistä sekä taloudellisesti kannattavaa.

2. HAPPOAKTIVOIDUT GEOPOLYMEERIT

Geopolymeerit ovat alumiinisilikaattimateriaalia, joita valmistetaan mm. erilaisista savimateriaaleista ja, joilla on havaittu olevan erinomaisia fysikaalisia ominaisuuksia, kuten matala sähkönjohtavuus sekä korkea puristuslujuus¹. Niitä voidaan valmistaa emäksisissä oloissa käyttäen esimerkiksi natriumhydroksidia tai happamissa oloissa käyttäen fosforihappoa. Muodostuvan materiaalin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa mm. käyttämällä erilaisia pinta-aktiivisia aineita tai muuttamalla jähmettymislämpötilaa². Kuvassa 1 havainnollistetaan geopolymeerin rakennetta. Pii- ja alumiiniatomit ovat kukin sitoutuneet neljään happiatomiin, jotka muodostavat geopolymeerin kolmiulotteisen tetraedrirakenteen.



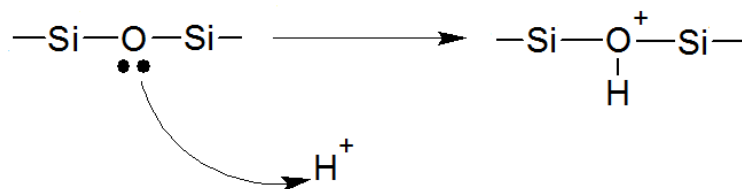
Kuva 1. Geopolymeerin rakenne.

Vaikka käsitteenä geopolymeeri esiintyi ensimmäisen kerran 1970-luvulla, niiden valmistuksen historian uskotaan ulottuvan jo muinaisen Egyptin ajalle. Egyptin alueella runsaasti esiintyviä yhdisteitä, kuten kalkkikiveä ja natronia eli natriumkarbonaattia (Na_2CO_3), hyödyntäen on voitu valmistaa geopolymeerimateriaalia jo useiden tuhansien vuosien ajan. Kun kalkkikiveä ja natronia sekoitetaan veteen, voidaan valmistaa geopolymeeriin tarvittavaa toista lähtöainetta eli natriumhydroksidia (NaOH). Tätä sekoittamalla savimateriaaliin saadaan valmistettua geopolymeerejä yksinkertaisesti³.

Emäs- ja happoaktivoitujen materiaalien valmistus on samankaltainen, mutta niiden välillä on huomattavia eroja liittyen niiden fysikaalisiin ominaisuuksiin. Happoaktivoitujen puristuslujuus on havaittu olevan korkeimmillaan 146 MPa, kun taas emäsaktivoituilla vain 72 MPa⁴. Happoaktivoituilla geopolyymeereillä puristuslujuutta on ajateltu parantavan siihen muodostuva alumiinifosfaatti ($AlPO_4$)⁵.

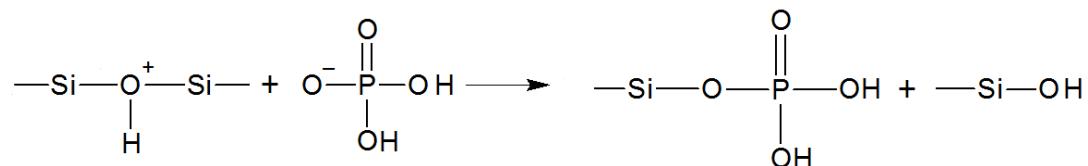
Rakenteeltaan geopolymeerit ovat amorfisia yhdisteitä, jotka koostuvat kovalenttisesti sitoutuneista silikaatti- ($[SiO_4]^{4-}$) ja alumiinioksiditetraedrirakenteista ($[AlO_4]^{5-}$). Silikaatti- ja alumiinioksiditetraedrirakenteet muodostavat geopolymeerissä ketjuja ja verkkoja, jotka koostuvat kemiallisista yksiköistä tai ryhmistä, joita ovat esimerkiksi silokso $[-Si-O-Si-O-]$, sialaatti $[-Si-O-Al-O-]$, sialaatti-silokso $[-Si-O-Al-O-Si-O-]$ ja sialaatti-disilokso $[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]$ ⁶. Kuvassa 1 voidaan nähdä edellä mainittujen alumiini- ja silikaattiyksiköiden muodostamaa verkkomaista rakennetta.

Fosforihappoaktivoituissa geopolyymeereissä osa silikaatti- ja alumiinirakenteista on korvattu fosfaattirakenteilla, $[PO_4]^{3-}$, jolloin geopolymerin ketjuiksi muodostuvat myös fosfaatti $[-P-O-P-O-]$, fosfo-silokso $[-P-O-Si-O-P-O-]$ ja fosfo-sialaatti $[-P-O-Si-O-Al-O-P-O-]$ ^{6,7}. On oletettu, että geopolymeraatioreaktio tapahtuu pääasiassa fosforihapon tetraedriyksikön ja alumiiniyksikön Al-O:n välillä muodostaen kolmiulotteisen rakenteen. Alumiinin ja fosforin yhdistää toisiinsa tällöin happisilta⁷. Fosforihappo aloittaa geopolymeroitumisen liuottamalla alumiinisilikaattilähteen Al-O kerroksen, jolloin vapautuu alumiini-ioneja². Tätä vaihetta kutsutaan dealuminaatioksi. Liuennut alumiini reagoi fosforihapon kanssa muodostaen kiteistä alumiinifosfaattia $AlPO_4$. Myös alumiinisilikaattilähde, josta alumiini on liuennut pois, reagoi fosforihapon kanssa, jolloin muodostuu kolmiulotteinen $[Si-O-P]$ rakenne. Rakenteen muodostuminen alkaa siloksoketjun hapen protonoitumisella kuvan 2 mukaisesti⁸.



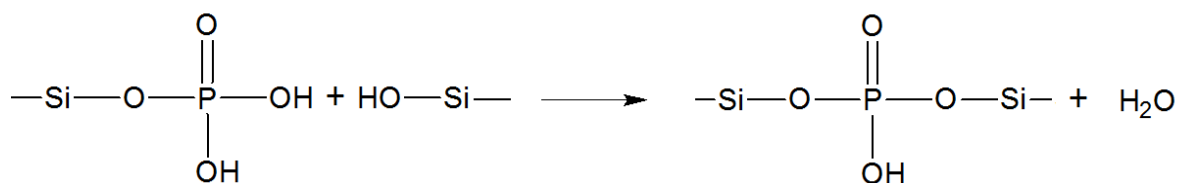
Kuva 2. Siloksoketjun protonoituminen happoaktivoitussa geopolymeroitumisreaktiossa¹.

Hapen vapaa elektronipari reagoi fosforihapon protonin kanssa. Protonoitunut oksonium-kompleksi reagoi fosforihapon divetyfosfaatti-ionin kanssa, jolloin muodostuu kuvassa 3 havainnoitavat silanoliyksikkö [-Si-OH] ja silikaattifosfaattiyksikkö [-Si-O-PO(OH)₂].



Kuva 3. Oksonium-kompleksin hajoaminen happoaktivoitussa geopolymeroitumisreaktiossa¹.

Silanoli- ja silikaattifosfaattiyksikkö reagoivat vielä keskenään muodostaen fosfosiloksoketjun [-Si-O-P-O-Si-] kuvan 4 osoittamalla tavalla. Kuvien 2 – 4 vaiheet toistuvat muodostaen valmiin geopolymeerin ketjua tai kolmiulotteista verkkomaista rakennetta.



Kuva 4. Fosfosiloksoketjun muodostuminen happoaktivoitussa geopolymeroitumisreaktiossa¹.

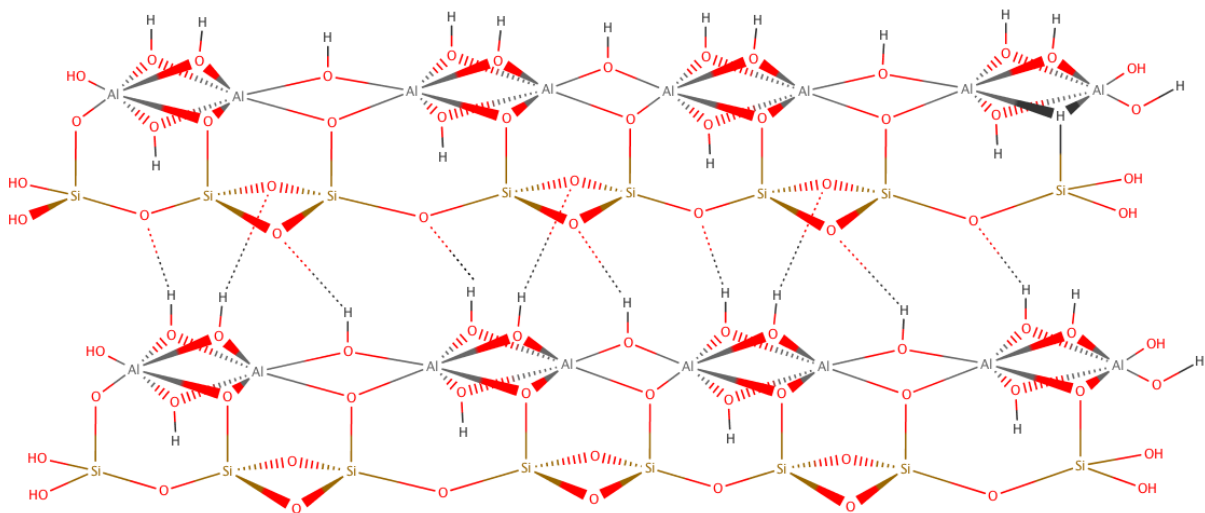
Muodostunut geopolymeeri koostuu siten kolmiulotteisesta [Si-O-P] rakenteesta ja kiteisestä alumiinifosfaatista. Fosforihappoaktivoitun geopolymeroitumisprosessin lopputulokseen voidaan vaikuttaa esimerkiksi fosforihapon määrällä. Mitä enemmän reaktiossa käytetään happoa, sitä amorfisempi rakenne geopolymeeriin muodostuu, koska lisääntynyt happo edistää alumiinisilikaatin liukenemista².

2.1 Raaka-aineet

Alumiinisilikaattilähteinä geopolymeereissä käytetään esimerkiksi erilaisia savimateriaaleja, kuten kaoliinia ja Tunisian luonnon savea. Näistä yleisimmin käytössä on kaoliinista kalsinoimalla saatu reaktiivinen metakaoliini, koska sen kemiallinen koostumus on yksinkertaisempaa verrattuna muihin alumiinisilikaattilähteisiin⁹.

2.1.1 Kaoliini

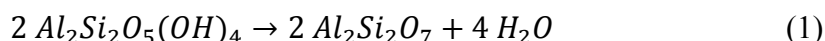
Kaoliini on maapallolla runsaasti esiintyvä savimateriaali, jonka kemiallinen kaava on $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ¹⁰. Rakenteellisesti se koostuu silikaatti- (Si_2O_5) ja alumiinioksidi/hydroksidi ($Al_2(OH)_4$) tetraedrikerroksista, jotka ovat sitoutuneena toisiinsa. Kaoliinin morfologiaa on tutkittu pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (engl. scanning electron microscopy, SEM) ja sen kolmiulotteiselle rakenteelle on esitetty myös vaihtoehtoinen esitysmuoto, jonka mukaan silikaatti rakentuu tetraedrisesti (SiO_4) ja alumiini oktaedrisesti ($AlO_2(OH)_4$)¹¹. Nämä kerrokset sitoutuvat toisiinsa vetysidoksilla ja voivat muodostaa esimerkiksi putkimaisia rakennekokonaisuuksia kerrosten kiertyessä toistensa ympärille. Kuvassa 5 on havainnoitu tähän perustuvaa kaoliinin kolmiulotteista rakennetta.



Kuva 5. Kaoliinin kolmiulotteinen rakenne.

Kaoliinin piioksidipitoisuus vaihtelee 44-60 m-% ja alumiinioksidipitoisuus 36-47 m-%^{7,12,13} välillä. Materiaalista muutamia prosentteja on myös eri metallien oksideja, kuten rauta- ja kaliumoksideja, Fe_2O_3 ja K_2O . Kaoliini on kemiallisesti stabiili suurella pH alueella ja se johtaa huonosti lämpöä. Röntgendiffraktioanalyysillä (engl. x-ray diffraction, XRD) tarkasteltuna kaoliini koostuu suurimmalta osin kaoliniittimineraalista sekä pienistä määristä illiittiä, anataasia ja kvartsia, jotka eivät osallistu geopolymeroitumisreaktioon⁹. Taulukossa 1 on esitetty geopolymeerien eri raaka-aineiden kiderakennekoostumukset.

Jotta kaoliini reagoisi geopolymeroitumisreaktiossa, se tulee muuttaa reaktiivisemmaksi metakaoliiniksi, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Metakaoliini valmistetaan kalsinoimalla kaoliinia erittäin korkeassa lämpötilassa, 700 – 800 °C, useamman tunnin ajan^{6,14}. Tällöin tapahtuu yhtälön 1 mukainen reaktio¹⁰.



Ennen ja jälkeen kalsinoinnin suoritettujen XRD-analyysien perusteella kaoliniitille ominaisia diffraktiopiikkejä ei enää havaita kalsinoidussa näytteessä eli metakaoliini on suurimmalta osin amorfista metakaoliniittia. Kaoliinin faasirakenne säilyy kvartsin ja illiitin osalta⁹.

Metakaoliini on yleisimmin käytetty raaka-aine sekä happo- että emäsaktivoitujen geopolymeerien valmistuksessa, koska se on hyvin puhdasta, reaktiivista sekä kohtuullisen hintaista. Sen reaktiivisuutta parantaa matala Si/Al ainemääräsuhde, metakaoliinin korkea vettyvyys (engl. wettability), amorfisen faasin suuri määrä ja reaktiivisen alumiinin määrä². Si/Al ainemääräsuhde on ideaali, kun se on $\leq 1,2$. Tällöin piitä ja alumiinia on lähes yhtä paljon, ja vapautuvaa alumiini-onia, Al^{3+} , on mahdollisimman paljon. Metakaoliinin korkea vettyvyys, mielellään $\geq 760 \mu l/g$, helpottaa sen ja hapon välistä reaktiota. Amorfisen faasin määrä metakaoliinissa tulisi olla $\geq 63 \%$, jotta se on mahdollisimman reaktiivinen. Reaktiivisen tetraedrisen alumiinin määrä metakaoliinissa on riittävä, kun se on vähintään 19 %, tällöin vaadittava minimimäärä alumiinia pääsee reagoimaan hapon kanssa¹⁵.

2.1.2 Tunisian luonnon savi

Tunisian luonnon savea käytetään paljon keramiikkateollisuudessa, mutta sitä voidaan hyödyntää myös geopolymeerien valmistuksessa, koska se on melko puhdasta kaoliinia¹⁶. Tunisian luonnon

savea kalsinoidaan kaoliinin tavoin korkeissa lämpötiloissa usean tunnin ajan, jolloin siitä tulee reaktiivisempaa metakaoliinia.

Kemialliselta koostumukseltaan Tunisian luonnon savi on melko vaihtelevaa riippuen kaivoksen sijainnista. Piiksidin osuus vaihtelee 53-63 m-% ja alumiinioksidi 16-27 m-% välillä^{5,16,17}. Sen väriin vaikuttaa huomattavasti rautaoksidipitoisuus, joka korkeimmillaan on lähes 6 m-% tuottaen savelle tunnistettavan punaisen värin⁵.

Samoin kuin kaoliini, luonnon savi koostuu pääasiassa kaoliniitista sekä pienistä määristä illiittia, kvartsia, anataasia, hematiittia ja kipsiä. Ennen ja jälkeen kalsinoinnin suoritettujen XRD-analyysien perusteella kaoliniitille ja kipsille ominaisia diffraktiopiikkejä ei enää havaita kalsinoidussa näytteessä. Kaoliniitin ja kipsin diffraktiopiikkien häviäminen indikoi kaiken kaoliniitin muuttumisen metakaoliniitiksi sekä kipsin kuivettumisen. Kalsinoidun saven faasirakenne säilyy kvartsin, illiitin ja hematiitin osalta^{5,9}.

Verrattuna kaoliiniin, Tunisian luonnon saven piin ja alumiinin suhteellinen määrä on yleensä suurempi, mikä johtuu siinä ylimääräisenä olevasta vapaasta piistä⁹. Samoin kuin kaoliinissa, luonnon savessa on myös muita metallien oksideja, kuten kaliumin, kalsiumin ja magnesiumin oksideja⁵. Taulukkoon 1 on koottu eri raaka-aineiden kiderakennekoostumukset.

2.1.3 Synteettinen kaoliniitti

Geopolymeerien ominaisuuksiin vaikuttavat perustavanlaatuisesti raaka-aineen alumiinisilikaattipitoisuus sekä ylimääräisten metallioksidien pitoisuudet. Kaoliinia mukailevaa synteettistä alumiinisilikaattijauhetta $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ voidaan valmistaa sol-gel menetelmällä, jolla saadaan tarkasti määrättyä kaoliinin alumiinisilikaattipitoisuus¹⁸. Valmistuksessa saadaan puhdasta kaoliinia ilman ylimääräisiä metallien oksideja. Lähtöaineina sol-gel menetelmässä käytetään tetraetyyliortosilikaattia ja alumiininitraattinonahydraattia, jotka sekoitetaan vedettömään etanoliin ja tislattuun veteen, jolloin muodostuu geeli. Geeli kuivataan ja kalsinoidaan korkeassa lämpötilassa usean tunnin ajan, jolloin saadaan amorfinen puhdas alumiinisilikaattijauhe⁶. Synteettisesti valmistettu alumiinisilikaattijauhe koostuu kaoliniitista. Taulukossa 1 on koottuna eri alumiinisilikaattilähtöaineiden kiderakennekoostumukset.

Taulukko 1. Geopolymeerien eri raaka-aineiden kiderakennekoostumukset.

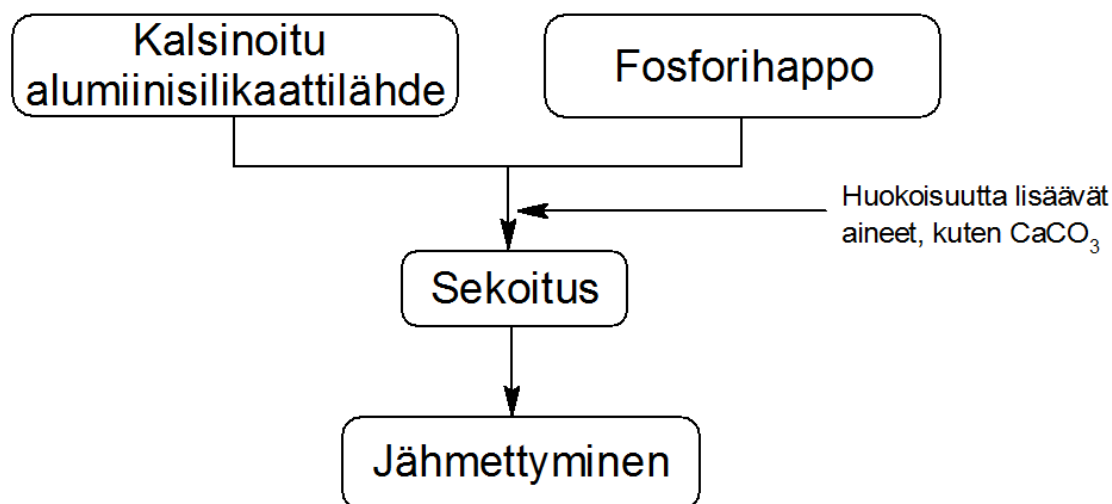
	Kaoliini	Tunisian luonnon savi	Synteettinen alumiinisilikaatti
Kaoliniitti $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	x	x	x
Kvartsi SiO_2	x	x	
Illiitti $(K, H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	x	x	
Anataasi TiO_2	x	x	
Muskoviitti $KAl_2(AlSi_3O_{10})(FOH)_2$		x	
Hematiitti Fe_2O_3		x	
Kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$		x	

2.2 Valmistusmenetelmät

Happoaktivoitujen geopolymeerien valmistus aloitetaan kalsinoidun alumiinisilikaattilähtöaineen ja fosforihapon sekoittamisella. Seokseen voidaan lisätä pieniä määriä tislattua vettä, jolloin sitä on helpompi sekoittaa ja käsitellä⁹. Muodostunutta seosta sekoitetaan joko mekaanisesti tai ultraäänialtoja käyttäen muutamien minuuttien ajan, kunnes saadaan homogeeninen tahna^{5,9}. Tämän jälkeen geopolymeeriseos siirretään muottiin kuivumaan ja kovettumaan. Muotissa seosta voidaan vielä tärisyttää muutaman minuutin ajan, jolloin siitä saadaan viimeisetkin ilmakuplat pois¹².

Kovettuminen ja kuivuminen annetaan tapahtua joko huoneen lämmössä tai uunissa esimerkiksi 60 °C lämpötilassa. Zribi tutkimusryhmineen¹³ osoitti tutkimuksessaan, että jähmettymislämpötilalla voidaan sekä nopeuttaa geopolymeroitumisprosessia että parantaa geopolymeerin mekaanisia ominaisuuksia. 60 °C lämpötilassa kuivatettu geopolymeeri jähmettyi ensimmäisen päivän aikana, kun taas huoneenlämmössä kuivatettu jähmettyi vasta 10 päivän jälkeen. Korkeamman jähmettymislämpötilan omaavalla geopolymeerillä puristuslujuuden korkeimmaksi arvoksi saatiin 29,9 MPa ja huoneenlämmössä kuivatulle saatiin 20,7 MPa¹³.

Geopolymeerin huokoisuuteen voidaan vaikuttaa sen valmistusvaiheessa, jolloin lähtöaineen ja fosforihapon seokseen lisätään esimerkiksi erilaisia pinta-aktiivisia aineita kuten Triton X-100:aa tai kaasuja muodostavia aineita kuten kalkkikiveä eli kalsiumkarbonaattia (CaCO_3)^{7,19}. Triton X-100:aa käytettäessä seokseen muodostuu kostea vaahto, johon ilmakuplat jäävät loukkuun ja stabiloituvat¹⁹. Kalsiumkarbonaatti muodostaa korkeissa lämpötiloissa hajotessaan hiilidioksidia, joka saa seoksessa aikaan kuplimista ja huokoisuutta⁷. Myös pieni määrä hienojakoista alumiinijauhetta tuottaa alumiinisilikaatin ja fosforihapon muodostamaan geopolymeeriin huokoisuutta²⁰. Näiden seosaineiden avulla saadaan valmistettua huokoisia geopolymeerejä, jotka ovat esimerkiksi hyviä lämmöneristeitä⁷. Kuvassa 6 on esitetty happoaktivoitujen geopolymeerien valmistusvaiheet.



Kuva 6. Happoaktivoitujen geopolymeerin valmistus.

Myös erilaisia teollisuusjätteitä voidaan hyödyntää geopolymeerien valmistuksessa. Alumiiniteollisuudessa käytetään paljon vahausnesteitä, jotka menetettyään käyttötehonsa kierrätetään tehottomasti tai neutraloidaan. Tämä vahausnestejäte on pääasiassa fosforihappoa ja erilaisia raskasmetalleja kuten alumiinia ja rautaa, joten sitä on mahdollista hyödyntää puhtaan fosforihapon sijaan geopolymeerien valmistuksessa. Alumiinisilikaattilähde ja vahausnestejäte sekoitetaan yhteen, jonka jälkeen seos siirretään muotteihin kuivumaan ja kovettumaan. Näin valmistetun geopolymeerin puristuslujuus on jopa 67 MPa ja se kestää niinkin korkeita lämpötiloja kuin $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ²¹.

3. KARAKTERISOINTI JA ANALYSOINTI

Happoaktivoiduilla alumiinisilikaattimateriaaleilla on paljon käyttökelpoisia ominaisuuksia. Näitä ominaisuuksia tutkimalla voidaan saada selville geopolymeereille soveltuvia käyttökohteita.

3.1 Analysointimenetelmät

Geopolymeerien analysoinnissa ja karakterisoinnissa on käytetty esimerkiksi röntgendiffraktiota kiderakenteen tutkimuksissa. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla saadaan yksityiskohtaista kuvaa geopolymeerin pinnasta ja sen rakenteista.

3.1.1 Röntgendiffraktio

Röntgenkristallografia (engl. x-ray crystallography) on yleinen aineen kiderakenteiden tutkimusmuoto, jonka avulla saadaan tietoa esimerkiksi kiteisten yhdisteiden hilarakenteista ja sidospituuksista. Röntgenkristallografialaitteisto koostuu röntgensädeputkesta, joka tuottaa tietyn aallonpituuden mukaista röntgensädettä, tutkittavasta näytteestä, näytteen ympärillä liikkuvasta ilmaisimesta sekä tietokoneesta, joka tulkitsee ilmaisimelle tullutta informaatiota²².

Röntgenkristallografialla tarkoitetaan aineen kiderakenteen tutkimista röntgendiffraktion (engl. x-ray diffraction) eli XRD-analyysin avulla. XRD-analyyseissä voidaan hyödyntää röntgensäteilyä erilaisilla aallonpituuksilla. Kirjallisuudessa ilmoitetaan analyysin kohdalla röntgenputkessa käytettävä anodimateriaali, joka määrää syntyvän röntgensäteilyn aallonpituuden. Yleinen käytetty anodimateriaali on kupari, joka tuottaa K_{α} - säteilyä aallonpituudella $1,54186 \text{ \AA}$ eli $1,54186 \times 10^{-10} \text{ m}$ ²³.

XRD-mittauksessa kiteiseen yhdisteeseen kohdistetaan monokromaattista röntgensäteilyä, joka siroaa siitä eri suuntiin riippuen analysoitavan näytteen rakenteesta sekä kidetasojen välimatkasta. Ilmaisimien liikkuu näytteen ympärillä keräten sironneet röntgensäteet, jotka tietokone muuttaa analysoitavaan muotoon. Tietokone tuottaa röntgendiffraktiodiagrammin, jossa näkyvät eri kideaineille ominaiset diffraktiopiikit, jotka ilmaisevat niiden olemassaolon sekä intensiteetin. Vertailemalla eri aineiden diffraktiopiikkejä, voidaan saada selville, mitä kiderakenteita näyte sisältää²².

3.1.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (engl. scanning electron microscopy, SEM) saadaan selvitettyä näytteiden pintarakenteita hyvin yksityiskohtaisesti. Analyysissä käytettävän elektronisuihkun elektronit vuorovaikuttavat tutkittavan aineen pinnan atomien kanssa tuottaen erilaisia signaaleja aineen pinnanmuodoista. Näistä signaaleista tietokone tuottaa näytteen pintarakenteesta kolmiulotteisen kuvan²⁴.

Tutkittavaan pintaan kohdistetaan elektronisuihku, joka liikkuu materiaalin pinnalla systemaattisesti käyden läpi koko tutkittavan pinnan. Tällä menetelmällä näytteen pinnalta saadaan tietoa esimerkiksi takaisin sironneista (engl. backscattered electrons) ja sekundäärisistä elektroneista, Auger elektroneista, sekä röntgenfluoresenssin fotoneista. Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa edellä mainituista signaaleista analysoidaan takaisin sironneita ja sekundäärisiä elektroneja. Takaisin sironneet elektronit ovat elektronisäteen elektroneja, jotka ovat sironneet takaisin tutkittavan aineen pinnasta. Sekundääriset elektronit ovat tutkittavasta näytteestä irronneita elektroneja, jotka irtoavat elektronisäteen elektronien osuessa niihin. Niiden lukumäärä on yleensä pienempi kuin takaisin sironneiden elektronien lukumäärä. Skannauksen aikana pintaa vastaan kohtisuorassa suunnassa havaitaan signaalia pinnan muodoista, jonka tietokone muuttaa kolmiulotteiseksi kuvaksi²⁴.

3.1.3 Dielektriset ja termiset ominaisuudet

Dielektrisiä ja termisiä ominaisuuksia tutkittaessa mitataan materiaalin fysikaalisten ominaisuuksien, kuten permittiivisyyden ja lämmönjohtavuuden, muutosta esimerkiksi taajuuden suhteen. Sähkönjohtavuutta mitattaessa tutkittavaan näytteeseen kohdistetaan sähkökenttä, joka muodostuu käytetystä siniaaltoisesta vaihtovirrasta. Tämä saa aikaan materiaalin polarisoitumisen, jonka johdosta voidaan saada mitattava ominaisuus⁹. Lämmönjohtavuutta voidaan tutkia esimerkiksi KD2 Pro Thermal analysaattorilla TR-1 sensorineulalla varustettuna⁷.

3.1.4 Vedenkestävyys

Jähmettyneiden geopolymeerien vedenkestävyyttä tutkitaan pitämällä niitä deionisoidussa vedessä seitsemän päivän ajan. Seitsemän päivän jälkeen geopolymeerissä ei tulisi näkyä yhtään epämuodostumista tai halkeilua, jotta se voidaan luokitella vedenkestäväksi. Samalla seurataan veden pH-arvoa, jotta saadaan selville vapauttaako geopolymeeri veteen vety-ioneja eli protoneja².

3.1.5 Korkeiden lämpötilojen kestävyys

Geopolymeerien lämmönkestävyyttä tutkittaessa näytteet kuumennetaan uunissa hitaasti 1000 °C:seen, jossa niitä pidetään muutaman tunnin ajan. Lämpökäsittelyn jälkeen tarkastellaan geopolymeerin ulkoisia muutoksia, kuten sulamista ja halkeamia²⁶.

3.2 Karakterisointi

Happoaktivoitujen geopolymeerien ominaisuudet riippuvat muun muassa käytettävän fosforihapon konsentraatiosta ja geopolymeerien jäähettymislämpötilasta. Lämmön- ja sähkönjohtavuuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi poistamalla geopolymeerinäytteestä vesi, jolloin lämmön- ja sähkönjohtavuudet pienenevät.

3.2.1 Puristuslujuus

Huokoisten geopolymeerien puristuslujuus vaihtelee melko paljon, mutta se on usein huomattavasti matalampi kuin ei-huokoisten. Korkeimmillaan huokoisten geopolymeerien puristuslujuudeksi on mitattu 13,7 MPa, kun taas ei-huokoisilla se voi olla niinkin korkea kuin 146 MPa^{4,20}. Veden määrä geopolymeerissä lisää sen huokoisuutta ja vähentää tämän vuoksi sen puristuslujuutta⁴.

Geopolymeerien puristuslujuutta parantaa lähtöaineen pieni raekoko, koska tällöin fosforihappo liuottaa enemmän alumiinia geopolymeroitumisreaktion ensimmäisessä vaiheessa. Geopolymeeriin muodostuu enemmän alumiinifosfaattia, jonka on oletettu parantavan lopputuotteen puristuslujuutta. Puristuslujuutta parantaa luultavasti myös geopolymeerin tiheys, joka saadaan suuremmaksi pienemmällä raekoolla. Pienen raekoon hyötyihin kuuluu myös nopeampi geopolymeroitumisprosessi, mikä johtuu suuremmasta reaktiopinta-alasta⁵.

Alumiinisilikaattilähtöaineen kalsinointilämpötilalla on suuri vaikutus valmiin geopolymeerin puristuslujuuteen. Kaoliinin kalsinointilämpötilan ollessa alle 500 °C, valmiin geopolymeerin puristuslujuus on alle 5 MPa. Korkein puristuslujuus, noin 60 MPa, saadaan aikaan kalsinointilämpötilan ollessa 800 °C. Lämpötilassa 900 °C puristuslujuus taas tippuu alle 5 MPa. Synteettisesti valmistettu alumiinisilikaattijauhe vaatii vain 200 °C kalsinointilämpötilan, jotta sillä olisi puristuslujuutta. Korkein puristuslujuus synteettiselle alumiinisilikaattijauheelle, 89,3 MPa, saatiin samaisessa 800 °C:ssa¹⁸.

Fosforihappo aloittaa alumiinisilikaattilähteen geopolymeroitusmi prosessin alumiinin liuottamisella eli dealuminaatiolla. Alumiinin liukenemista parantaa fosforihapon korkea konsentraatio. Konsentraation ollessa pieni fosforihappo sisältää enemmän vettä, joka lisää valmiin geopolymeerin huokoisuutta ja täten pienentää sen puristuslujuutta. Toisaalta konsentraation ollessa liian suuri, fosforihappo heikentää alumiinisilikaatin depolymeraatiota ja vähentää geopolymeerin muodostumista. Ideaali konsentraatio fosforihapolle on esitetty olevan 10 M, jolloin puristuslujuudeksi on mitattu 93,8 MPa⁸.

Puristuslujuutta parantaa myös geopolymeerin jähmettymislämpötila. Huoneenlämmössä jähmetetyn geopolymeerin puristuslujuus on matalampi kuin korkeammassa esimerkiksi 60 °C:ssa jähmetetyn geopolymeerin. Korkeammassa lämpötilassa jähmetetty materiaali sisältää enemmän kiteistä alumiinifosfaattia kuin huoneenlämmössä jähmetetty¹³.

3.2.2 Veden- ja korkeiden lämpötilojen kestävyys

Geopolymeerien kestävyys korkeissa lämpötiloissa ja vedessä vaikuttavat monet tekijät, kuten lähtöaineen sisältämän piin ja alumiinin suhde sekä sen sisältämän alumiinin ja fosforin suhde. Myös lämpötila, jossa reaktioseoksen on annettu jähmettyä, voi vaikuttaa siihen, kestääkö valmis geopolymeeri vettä vai korkeita lämpötiloja².

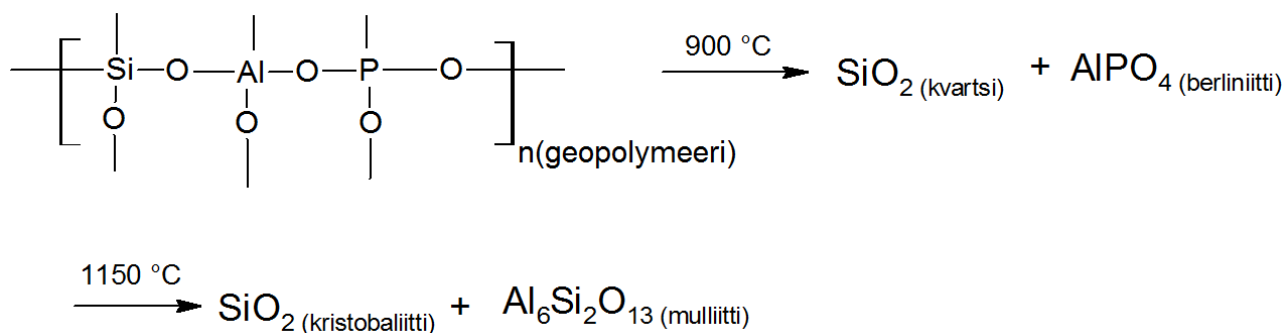
Geopolymeeri, jonka alumiinisilikaattilähtöaineen ainemääräsuhteet ovat $\frac{Si}{Al} = 0,98$, $\frac{Al}{P} = 1$ ja jähmettymislämpötila on 20 °C, 40 °C tai 70 °C, kestää vettä. Myös seuraavat ainemääräsuhteet ja jähmettymislämpötilat tuottavat vettä kestäviä geopolymeerejä²

1. $\frac{Si}{Al} = 1,00$, $\frac{Al}{P} = 1$ ja 70 °C
2. $\frac{Si}{Al} = 1,00$, $\frac{Al}{P} = 4$ ja 20 °C tai 70 °C
3. $\frac{Si}{Al} = 0,98$, $\frac{Al}{P} = 4$ ja 20 °C

Geopolymeeri, jonka alumiinisilikaattilähtöaineen ainemääräsuhteet ovat $\frac{Si}{Al} = 1,17$, $\frac{Al}{P} = 1$ ja jähmettymislämpötila on 20 °C, 40 °C tai 70 °C, kestää korkeita lämpötiloja. Myös ainemääräsuhteet $\frac{Si}{Al} = 1,00$, $\frac{Al}{P} = 1$ ja jähmettymislämpötilat 20 °C ja 40 °C tuottavat korkeita lämpötiloja kestäviä geopolymeerejä².

Samoilla ainemääräsuhteilla on siis mahdollista saada joko vedenkestäviä tai korkeita lämpötiloja kestäviä geopolymeerejä muuttamalla jähmettymislämpötilaan. Tarkasteltaessa geopolymeerien jähmettymistä, korkeampi lämpötila nopeuttaa geopolymerisaatioprosessia huomattavasti. Jähmettymisaika huoneenlämmössä voi geopolymeerin koostumuksesta riippuen olla monta päivää, kun taas esimerkiksi 70 °C:ssa se on vain muutama tunti².

Happoaktivoitujen geopolymeerien mikrorakenne muuttuu vaiheittain, kun niitä kuumennetaan korkeissa lämpötiloissa. Liu tutkimusryhmineen²⁷ tutki synteettisesti valmistetun puhtaan alumiinisilikaattijauheen mikrorakenteen muuttumista. XRD-analyyseillä on huomattu geopolymeerin faasikoostumuksen muuttuvan amorfisesta kiteiseksi korkeissa lämpötiloissa. Lämpötilassa 900 °C kvartsi (SiO_2) ja alumiinifosfaatti, eli toiselta nimeltään berliniitti (AlPO_4), alkavat kiteytyä. Lämpötilan kasvaessa edelleen 1150 °C:ssa muodostuu myös kristobaliittia (SiO_2) ja mulliittia ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Kvartsi ja kristobaliitti eroavat toisistaan hilarakenteiltaan ja ne ovat piidioksidin eri kidemuotoja⁷. SEM-analyysin perusteella tutkimusryhmä huomasi kiderakenteiden, pääasiassa kvartsin ja berliniitin, paakkuuntuvan isommiksi kokkareiksi. Kuumennettaessa näytettä 1550 °C:seen kokkareinen kiderakenne muuttui neulasmaiseksi. Kuvassa 7 on demonstroitu kiderakenteiden muutoksia lämpötilan kasvaessa²⁷.



Kuva 7. Happoaktivoidun geopolymeerin kiderakenteiden muutokset korkeissa lämpötiloissa.

3.2.3 Dielektriset ja termiset ominaisuudet

Happoaktivoitujen geopolymeerien sähkönjohtavuus kasvaa, kun sen fosforihappopitoisuus kasvaa. Tämä johtuu todennäköisesti ylimääräisistä varauksista, joita fosforihappomolekyyli tuo geopolymeeriin luovuttaessaan protoneja [H^+]. Vaikka geopolymeerien sähkönjohtavuus kasvaa fosforihappopitoisuuden kasvaessa, piin ja fosforin ainemääräsuhteen ollessa alle 2, geopolymeerin

sähkönjohtokyky ei ylitä 10^{-6} S/cm. Tästä syystä happoaktivoituja geopolymeerejä voidaan hyödyntää eristemateriaaleina¹².

Cui tutkimusryhmineen⁶ vertasi emäs- ja happoaktivoitujen geopolymeerien suhteellista permittiivisyyttä. Molemmat geopolymerinäytteet valmistettiin synteettisestä alumiinisilikaattijauheesta, joka oli valmistettu sol-gel – menetelmällä. Emäsaktioituilla geopolymeereillä suhteellinen permittiivisyys oli korkeampi kuin happoaktivoituilla johtuen siellä vapaana olevista alkalimetalli-ioneista. Happoaktivoitun geopolymerin suhteellinen permittiivisyys oli matala jäähdytyslämpötilan ollessa 72 °C, josta se edelleen pieneni, kun geopolymeriä kuivatettiin 300 °C:ssa kahden tunnin ajan⁶. Lämpökäsittelyn on huomattu pienentävän happoaktivoitujen geopolymeerien suhteellista permittiivisyyttä muun muassa materiaalista poistuvan veden takia²⁸.

Lassinantti tutkimusryhmineen⁷ tutki huokoisten happoaktivoitujen geopolymeerien lämmönjohtavuutta ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn, jossa geopolymerinäytteet altistettiin 800-1000 °C lämpötilalle. Geopolymerinäytteet valmistettiin kalsiumkarbonaatin avulla, mikä lisäsi geopolymeerien huokoisuutta. Eri Si/Al – pitoisuuksilla valmistettujen geopolymeerien mitatut efektiiviset lämmönjohtavuudet (engl. effective thermal conductivity) olivat välillä 0,07 – 0,09 W/m×K. Lämpökäsittelyn jälkeen efektiivinen lämmönjohtavuus kasvoi näytteissä liki kolminkertaiseksi, vaikkakin huokoisuus kasvoi myös lämpökäsittelyn aikana. Yleensä huokoisuus pienentää geopolymeerien lämmönjohtavuutta, mutta tutkimusryhmä arveli kiteisyyden ja geopolymeerien rungon tiivistymisen nostaneen niiden lämmönjohtavuutta⁷.

4. KÄYTTÖKOHTEET

Happoaktivoitujen geopolymeerien käyttökohteet ovat laajat ja tutkimusten edetessä käyttökohteita löytyy varmasti aina vain lisää, eristemateriaaleista vedenpuhdistukseen. Happoaktivoitujen geopolymeerien sähkön- ja lämmönjohtokyky on todella matala, joten niitä on mahdollista hyödyntää erilaisina eristemateriaaleina¹². Korkean termisen stabiilisuuden vuoksi happoaktivoidut alumiinisilikaattimateriaalit ovat soveltuvia käyttäväksi eristävinä pakkaus- tai kapselointimateriaaleina korkeissakin lämpötiloissa⁶. Huokoisten geopolymeerien tulenkestävyys mahdollistaa niiden käytön erilaisten tulenkestävien vaahtomateriaalien (engl. refractory foams) lähtöaineina⁷.

Portlandsementti on maailman yleisimmin käytetty hydraulinen sideaine ja perinteisen betonin pääasiallinen lähtöaine. Valitettavasti betonin valmistaminen aiheuttaa valtavia hiilidioksidipäästöjä, jotka edesauttavat haitallista kasvihuoneilmiötä. Geopolymeerien valmistuksesta aiheutuneet hiilidioksidipäästöt ovat jopa 80 kertaa pienemmät kuin Portlandsementistä valmistetun betonin, joten geopolymeereillä on potentiaalia korvata suuria hiilidioksidipäästöjä tuottavat vaihtoehdot betoniteollisuudessa. Alumiinisilikaattipohjaisten geopolymeerien erinomainen puristuslujuus ja kestävyys mahdollistavat niiden käytön betoniteollisuudessa²⁵.

Yksi alumiinisilikaattimateriaalien ylivoimaisimmista eduista keramiikkateollisuudessa on niiden valmistuksen alhainen lämpötila. Yleensä keraamiset materiaalit vaativat kovettuaakseen todella korkean, jopa 1000 °C:een lämpötilan. Happoaktivoidut geopolymeerit kovettuvat usein huoneenlämmössä tai hieman korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi sähköuunissa 60°C:ssa. Niistä voidaan valaa ja tehdä lähes minkä muotoisia kappaleita tahansa. Happoaktivoidut geopolymeerit kestävät korkeita lämpötiloja ja kovaa painetta, joten niitä on mahdollista hyödyntää keramiikkateollisuudessa¹³.

Khan tutkimusryhmineen²⁹ tutki fosforihappopohjaisten geopolymeerien käyttöä adsorbentteina metyleenisinisen poistamiseen jätevedestä. Tutkimusryhmä käytti kahta hieman erilaista geopolymeerikoostumusta, joissa fosforin ja alumiinin suhteet geopolymeereissa olivat 1:1 ja 1,2:1. Tulosten perusteella geopolymeeri, jonka P/Al suhde oli 1:1, adsorptiokapasiteetti oli suurempi. Neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa sen adsorptio oli tasainen ja parhaimmillaan pH-arvolla

10. Happamat olosuhteet metyleenisiinisen adsorptiolle olivat epäedulliset. Geopolymeerien uudelleen regenerointi 400°C:ssa kahden tunnin ajan onnistui hyvin ja paransi molempien geopolymeerikoostumuksien adsorptiota. Happoaktivoituja geopolymeerejä voidaan tutkimuksen perusteella hyödyntää ja uudelleen käyttää metyleenisiinisen adsorptiossa²⁹.

5. YHTEENVETO

Geopolymeerien lähtöaineina voivat olla erilaiset alumiini- ja silikaattipitoiset savimateriaalit kuten kaoliini ja Tunisian luonnon savi, sekä teollisuuden sivuvirrat kuten masuunikuona ja lentotuhka. Alumiinisilikaattilähtöaineen lisäksi happoaktivoitujen geopolymeerien valmistuksessa käytetään fosforihappoa. Valmistusprosessi on yksinkertainen ja tapahtuu yleensä lämpötilan ollessa alle 100 °C, joko huoneenlämmössä tai hieman korkeammassa lämpötilassa. Perinteisen keramiikan valmistuksessa käytetään todella korkeita lämpötiloja, joten matala jähmettymislämpötila on yksi geopolymeerien eduista keramiikkateollisuudessa.

Happoaktivoituilla geopolymeereillä on erinomaisia fysikaalisia ominaisuuksia. Verrattuna emäsaktivoituihin geopolymeereihin, happoaktivoitujen puristuslujuus on jopa kaksi kertaa suurempi. Puristuslujuutta parantaa happoaktivoitujen geopolymeerien sisältämä kiteinen alumiinifosfaatti. Huokoisten happoaktivoitujen geopolymeerien puristuslujuus on matala, mutta niiden matalan sähkön- ja lämmönjohtavuuden takia niitä voidaan hyödyntää esimerkiksi eristemateriaalina. Happoaktivoitujen geopolymeerien suhteellinen permittiivisyys on matalampi kuin emäsaktivoitujen. Tämä johtuu emäsaktivoitujen geopolymeerien sisältämisestä vapaista alkali-ioneista, jotka toimivat varauksen kuljettajina materiaalissa. Lisäksi happoaktivoitujen geopolymeerien kestävyys korkeissa lämpötiloissa tekee niistä soveltuvia käyttäväksi eristävinä pakkaus- tai kapselointimateriaaleina korkeissa lämpötiloissa.

Happoaktivoitujen alumiinisilikaattimateriaalien fysikaaliset ominaisuudet, kuten korkea puristuslujuus ja korkeiden lämpötilojen kestävyys, mahdollistavat niiden tutkimuksen edistymisen sekä monipuolisen käytön nyt ja tulevaisuudessa. Näiden lisäksi yksinkertainen ja halpa valmistustapa sekä lähtöaineiden hyvä saatavuus, esimerkiksi teollisuuden sivuvirroista, ovat piirteitä, jotka houkuttelevat tiedeyhteisöä kehittämään ja hyödyntämään materiaaleja. Tulevaisuuden käyttökohteina tulevat mitä todennäköisemmin olemaan hyödyntäminen vedenpuhdistuksessa adsorbentteina ja erilaisina tukimateriaaleina sekä eristemateriaaleina.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Davidovits J. *Geopolymer chemistry and applications*. 4th ed. Institut Géopolymère; **2015**.
2. Celerier H, Jouin J, Tessier-Doyen N, Rossignol S. Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid. *J Non-Cryst Solids*. **2018**;500:493-501.
3. Davidovits J. X-ray analysis and X-ray diffraction of casing stones from the pyramids of egypt, and the limestone of the associated quarries. *Science in Egyptology*. **1984**;4:511-520.
4. Perera D, Hanna J, Davis J, et al. Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials. *J Mater Sci*. **2008**;43(19):6562-6566.
5. Louati S, Baklouti S, Samet B. Acid based geopolymerization kinetics: Effect of clay particle size. *Appl Clay Sci*. **2016**;132-133:571-578.
6. Cui X, Liu L, He Y, Chen J, Zhou J. A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss. *Mater Chem Phys*. **2011**;130(1):1-4.
7. Lassinantti Gualtieri M, Romagnoli M, Gualtieri AF. Preparation of phosphoric acid-based geopolymer foams using limestone as pore forming agent – thermal properties by in situ XRPD and rietveld refinements. *J Eur Ceram Soc*. **2015**;35(11):3167-3178.
8. Tchakouté HK, Rüschler CH, Kamseu E, Andreola F, Leonelli C. Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *Appl Clay Sci*. **2017**;147:184-194.

9. Douiri H, Louati S, Baklouti S, Arous M, Fakhfakh Z. Structural and dielectric comparative studies of geopolymers prepared with metakaolin and tunisian natural clay. *Appl Clay Sci.* **2017**;139:40-44.
10. Dill HG. Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Sci Rev.* **2016**;161:16-129.
11. Hu P, Yang H. Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies. *Appl Clay Sci.* **2013**;74:58-65.
12. Douiri H, Louati S, Baklouti S, Arous M, Fakhfakh Z. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H₃PO₄. *Mater Lett.* **2014**;116:9-12.
13. Zribi M, Samet B, Baklouti S. Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers. *J Non-Cryst Solids.* **2019**;511:62-67.
14. Douiri H, Kaddoussi I, Baklouti S, Arous M, Fakhfakh Z. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA. *J Non-Cryst Solids.* **2016**;445-446:95-101.
15. Gharzouni A, Sobrados I, Joussein E, Baklouti S, Rossignol S. Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials. *Colloid Surface A.* **2016**;511:212-221.
16. Louati S, Hajjaji W, Baklouti S, Samet B. Structure and properties of new eco-material obtained by phosphoric acid attack of natural tunisian clay. *Appl Clay Sci.* **2014**;101:60-67.

17. Khabbouchi M, Hosni K, Mezni M, et al. Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature. *Appl Clay Sci.* **2017**;146:510-516.
18. He Y, Liu L, He L, Cui X. Characterization of chemosynthetic $H_3PO_4-Al_2O_3-2SiO_2$ geopolymers. *Ceram Int.* **2016**;42(9):10908-10912.
19. Bai C, Conte A, Colombo P. Open-cell phosphate-based geopolymer foams by frothing. *Mater Lett.* **2017**;188:379-382.
20. Le-ping L, Xue-min C, Shu-heng Q, Jun-li Y, Lin Z. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. *Appl Clay Sci.* **2010**;50(4):600-603.
21. Guo C, Wang K, Liu M, Li X, Cui X. Preparation and characterization of acid-based geopolymer using metakaolin and disused polishing liquid. *Ceram Int.* **2016**;42(7):9287-9291.
22. Shih K. *X-ray diffraction : Structure, principles, and applications*. Nova Science Publishers, Inc; **2013**.
23. Essaidi N, Samet B, Baklouti S, Rossignol S. Feasibility of producing geopolymers from two different tunisian clays before and after calcination at various temperatures. *Appl Clay Sci.* **2014**;88-89:221-227.
24. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Principles of instrumental analysis*. 5th ed ed. Philadelphia (PA): Harcourt Brace College; **1998**:xv, 849, [93] sivua.
25. Louati S, Baklouti S, Samet B. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kaolinitic clay. *Adv Mater Sci Eng*; **2016**;2016:1-7.
26. Celerier H, Jouin J, Mathivet V, Tessier-Doyen N, Rossignol S. Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers. *J Non-Cryst Solids.* **2018**;493:94-98.

27. Liu L, Cui X, He Y, Liu S, Gong S. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. *Mater Lett.* **2012**;66(1):10-12.
28. Douiri H, Louati S, Baklouti S, Arous M, Fakhfakh Z. Enhanced dielectric performance of metakaolin–H₃PO₄ geopolymers. *Mater Lett.* **2016**;164:299-302.
29. Irfan Khan M, Azizli K. Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: Synthesis, characterization and adsorption studies. *RSC Adv.* **2015**; 5:61410-61420.